Elektrochemische Reduktion von fetten Nitrokörpern und Nitraminen,

von aromatischen

Nitrosokörpern und Nitrosaminen.

Zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität

zu Giessen

vorgelegt von

Michel Frank

aus Schwetzingen.

Giessen

Brühl'sche Univ.-Buch- und Steindruckerei. R. Lange

1903.

Elektrochemische Reduktion von fetten Nitrokörpern und Nitraminen,

von aromatischen

Nitrosokörpern und Nitrosaminen.

Zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität

zu Giessen

vorgelegt von

Michel Frank

aus Schwetzingen.

Giessen

Brühl'sche Univ.-Buch- und Steindruckerei. R. Lange

1903.

Genehmigt durch das Prüfungskollegium
30. 6. 1903.
Referent: Dr. Elbs.

I. Elektrochemische Reduktion von Chlorpikrin.

A. Theoretischer Teil.

Die Reduktion der Nitrogruppe ist einer der am meisten studirten elektrolytischen Prozesse, jedoch sind die Untersuchungen auf diesem Gebiet fast ausschliesslich in der aromatischen Reihe der organischen Chemie durchgeführt. Es hat dies wohl einerseits seinen Grund in der schweren Zugänglichkeit der aliphatischen Nitrokörper, andererseits aber ganz besonders darin, dass die Konstitution der fetten Nitrokörper eine heute noch viel umstrittene Frage ist.

Nach einer neueren Arbeit von Knoevenagel und Flürscheim[1]) kommt den aus Alkyljodid und salpetrigsaurem Silber dargestellten sogenannten „echten“ Nitrokörpern der Fettreihe statt der seitherigen Formel $R\,.\,CH_2\,NO_2$ die durch die Formel $R\text{-}CH\underbrace{\qquad}_{O}N\,.\,OH$ ausgedrückte Konstitution zu. Die Verfasser glauben, dass bei obiger Darstellungsweise zunächst $R\,.\,CH_2.ONO$ entstehe, gemäss der Gleichung:

$$R.CH_2.J + Ag.ONO = R.CH_2.ONO + AgJ.$$

Dieses lagert sich nun in statu nascendi teilweise in einen Nitrokörper um, indem jedenfalls Moleküle von der Formel $R.CH\overbrace{\qquad}^{O}NOH$ mindestens als intermediäres Stadium auftreten. Tertiäre Jodalkyle, bei welchen dieses Stadium unmöglich ist, liefern deshalb fast keinen Nitrokörper.

Für die Richtigkeit der Formel $R.CH\overbrace{\qquad}^{O}NOH$ spricht auch der Abbau der sogenannten „echten“ Nitrokörper mit Säuren, wobei Hydroxylamin und eine Carbonsäure gebildet werden. Die Beobachtungen von Bamberger[2]), dass intermediär bei dieser Spaltung Hydroxamsäuren entstehen — eine Tatsache, die

---

[1]) J. p. Ch. Bd. **66**, pg. 16 ff

[2]) Ber. d. D. ch. Ges. **35**, 45.

sich auf Grund der alten Formulirung nicht erklären lässt — deutet darauf hin, dass die Form $R.CH\begin{smallmatrix}O\\/\\\backslash\\NOH\end{smallmatrix}$ nicht nur ein intermediäres Stadium darstellt, sondern wirklich den „echten" primären und sekundären Nitrokörpern zukommt.

$$R.CH\begin{smallmatrix}O\\/\\\backslash\\NOH\end{smallmatrix} \longrightarrow R.C\begin{smallmatrix}OH\\/\\=\\NOH\end{smallmatrix} \longrightarrow + H_2O : R.COOH + NH_2.OH.$$

Nitrokörper ⟶ Hydroxamsäure ⟶ : Carbonsäure Hydroxylamin.

Nach dieser Formel ist auch leicht verständlich, weshalb die aliphatischen Nitrokörper nicht dieselben Reduktionsprodukte liefern wie die Nitroderivate der aromatischen Reihe.

Durch rein chemische Reduktion entstehen aus den Nitroderivaten der Kohlenwasserstoffe: Amine und Alkylhydroxylamine. Azo- Azoxy- und Hydrazoverbindungen wurden seither durch Reduktion der fetten Nitrokörper nicht erhalten.

Ueber die elektrolytische Reduktion fetter Nitrokörper liegen nur sehr wenige Resultate vor. Das Boehringer'sche Patent (D. R. P. 116492; 117007) enthält Angaben, nach welchen es gelingt, fette Nitrokörper, analog den aromatischen in wässriger oder alkoholisch wässriger Salzsäure gelöst oder suspendirt in fast theoretischer Ausbeute unter Anwendung von Zinnkathoden oder indifferenten Kathoden und Zusatz von Metallsalzen zu den entsprechenden Aminen zu reduziren.

Allgemeine Gesetzmässigkeiten bei der elektrolytischen Reduktion fetter Nitrokörper hat P. Pierron[1]) gefunden. Derselbe reduzirte den betreffenden Nitrokörper in 10—15 % alkoholischer Schwefelsäure gelöst mit einer Nickelkathode bei einer Stromdichte von 4—7,5 Amp. pro qdm. und erhielt bei Temperaturen unter 20° β-Alkylhydroxylamine:

$$R.NO_2 + 4H = H_2O + R.NHOH.$$

bei 70—75° die Amine:

$$R.NO_2 + 6H = 2H_2O + R.NH_2.$$

Er konnte so aus Nitro-methan und -aethan β-Methyl- bezw. Aethylhydroxylamin und Methyl- bezw. Aethylamin darstellen. Normal-Nitropropan lieferte β-n-Propylhydroxylamin resp. n-Propylamin. Wurde an Stelle der verdünnten Schwefelsäure konzentrirte Salzsäure oder 90procentige Schwefelsäure als Kathodenflüssigkeit verwandt, so war der Reduktionsprozess komplizirter.

[1]) Bull. Soc. Chim. **21** (1899) 780 ff. Bl. [Centr. Bl. **99** II. 700.]

Im wesentlichen entstand ein Oxim, welches sich in Hydroxylamin und Aldehyd spaltete, so z. B.

$$CH_3.NO_2 + 2H = CH_2 = NOH + H_2O.$$
Formaldoxim

$$CH_2NOH + H_2O = NH_2OH + HC\overset{O}{\diagdown\!\!\diagup}H$$
Hydroxylamin + Formaldehyd

Die Pierron'sche Arbeit erschien, als bereits die Untersuchungen über das Chlorpikrin begonnen waren. Chlorpikrin wurde deshalb zu den Versuchen gewählt, weil es leicht zugänglich ist, und weil die Darstellungsweise desselben dafür bürgt, dass es ein echter Nitrokörper ist.

Chlorpikrin, CCl_3NO_2, ist eine schwere Flüssigkeit von äusserst stechendem Geruche, und dem Siedepunkt 112°. Bei raschem Erhitzen explodirt es. Zur Darstellung lässt man frischen Chlorkalk auf eine schwach erwärmte Lösung von Pikrinsäure einwirken.

Bereits 1859 war es L. Geisse[1]) gelungen, Chlorpikrin zu Methylamin zu reduziren. Als Reduktionsmittel verwandte er Eisenfeile und Essigsäure. Im Jahre 1885 ergänzte Raschig[2]) die Versuche Geisse's dahin, dass er mit Zinnchlorür und Salzsäure in der zur Reduktion für Trichloramin berechneten Menge reduzirte. Obgleich hierbei eine Abspaltung des Stickstoffs als Ammoniak oder Hydroxylamin nicht stattfand, enthielt die Lösung kein Trichloramin sondern dessen Zersetzungsprodukte: Chlorcyan und Salzsäure:

$$CCl_3NO_2 + 3SnCl_2 + 6HCl = 3SnCl_4 + 2H_2O + CCl_3NH_2$$
Trichlormethylamin

$$CCl_3NH_2 = NC.Cl + HCl$$
Chlorcyan

Durch elektrolytische Reduktion gelang es, aus Chlorpikrin in schwach schwefelsaurer Lösung an einer Platinkathode β-Methylhydroxylamin zu gewinnen, während gleichfalls in schwach schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode Methylamin erhalten wurde. Das von Raschig beobachtete Zusetzungsprodukt des Trichlormethylamins, das Chlorcyan konnte nicht wahrgenommen werden.

---

[1]) Ann. **109**. 282.

[2]) Ber. **18**. (1885) pg. 3326.

B. Experimenteller Teil.

Bei allen im Folgenden wiedergegebenen Versuchen wurde die Elektrolyse in getrennten Räumen durchgeführt. Zur Trennung wurde eine vorher gut gewässerte Tonzelle benutzt. Als Anode diente stets ein Bleistreifen, wenn das Anodenmetall nicht besonders erwähnt ist. Wurde an einer Bleikathode reduzirt, so wurde jeweils nach dem von Tafel[1]) angebenen Verfahren eine dünne Schicht von Bleischwamm auf derselben erzeugt; obwohl hierbei nicht nötig ist, dass man diesen Prozess unter besonderen Vorsichtsmassregeln durchführt. Die Bleizylinder sind mit eingestanzten Löchern versehen.

a. Versuche zur Darstellung von Trichlormethylamin.

Bad: Eine in ein Becherglas gestellte Tonzelle dient als Anodenraum; der hohlcylinderische Raum zwischen Tonzelle und Becherglas bildet die Kathodenkammer.

Afl. 30 % Schwefelsäure.

Kfl. 10 gr. CCl_3NO_2, 200ccm. Alkohol, 6 gr. conc. Schwefelsäure.

An. Bleiblech.

Kth. Durchlochter Bleizylinder 20×11 cm.

D_A: beliebig; $D_K = 3—4$ A. auf 100 qcm.

Die Elektrolyse verläuft unter geringer Wasserstoffentwickelung bei einer mittleren Temperatur von 33° C., obgleich mit einer Kältemischung gekühlt wurde. Das Chlorpikrin verflüchtigt sich nur in Spuren, sodass man in der Reaktionsflüssigkeit den Geruch von Chlorpikrin kaum wahrnimmt. Nach der theoretisch nötigen Stromzufuhr von 586 Amin. wird der Alkohol abdestillirt, wobei starke Mengen unangegriffenen Chlorpikrins übergehen. Der schwefelsaure Destillationsrückstand wird mit Natronlauge versetzt, sofort tritt der Geruch nach Methylamin auf.

Dass Trichlormethylamin nicht entstanden war, gab sich schon durch den Geruch kund, denn nach den oben angeführten Versuchen von Raschig hätte schon während der Elektrolyse der intensive Chlorcyangeruch auftreten müssen. Wäre es trotzdem vorhanden gewesen, so hätte es sich sicher bei der Alkohol-

[1]) Z. ph. Ch. **34**. 187 — 228

destillation gespalten, und es hätte sich hierbei Chlorcyan zeigen müssen. Um ganz sicher zu sein, dass Chlorcyan nicht enstanden, wurde sowohl der Destillationsrückstand wie das Destillat auf die für die Verbindungen des Cyans mit den Halogenen charakteristische, zuerst von Gay-Lussac angegebene Reaktion geprüft: mit Eisenvitriol dann mit Kali und schiesslich mit Salzsäure versetzt, entsteht bei Anwesenheit von Halogencyan eine intensive Grünfärbung, welche nicht eintritt, wenn man zuerst Kali und dann Eisenvitriol zusetzt. Wie durch den Geruch so war auch vermittelst dieser Reaktion Chlorcyan nicht nachzuweisen.

Es war also bei der Elektrolyse nur Methylamin entstanden; unverbrauchtes Chlorpikrin blieb zurück. Der Wasserstoff hatte rückwärts substituirend und reduzirend gewirkt.

Ein zweiter Versuch zur Darstellung von Trichlormethylamin in 15 % schwefelsaurer alkoholischer Lösung ergab gleichfalls geringe Mengen von Methylamin und kein Chlorcyan bezw. Trichlormethylamin.

b. Darstellung von Methylamin.

Bad wie bei a.

Afl. 30% Schwefelsäure. Als Anode diente ein Bleistreifen, der zum Schutze gegen Chlor zuvor mit einer dichten Schicht von Bleisuperoxyd überzogen wurde.

Kfl. 10 gr. Chlorpikrin und 150 ccm. Alkohol, dazu soviel Wasser, dass das Chlorpikrin vom Alkohol gerade in Lösung gehalten wurde (30—35 gr.), 2 gr. Schwefelsäure.

Kth. Durchlochte präparirte Bleiplatte 22×15 cm. Die Temperatur beträgt unter Wasserkühlung im Mittel 26° C.

D_A: beliebig; D_K: 0,5 Amp. pro 100 qcm.

Da die Kathodenflüssigkeit selbst nach der zur Rückwärtssubstitution und Reduktion zum Amin eingeleiteten, theoretisch nötigen Stromzufuhr von 1173 Amin. noch reduzirende Eigenschaften zeigt, die von der Bildung des Hydroxylamins herrühren, so musste jeweils ein Viertel über die obige Elektrizitätsmenge zugeführt werden, um die NHOH-Gruppe vollständig in die NH_2-Gruppe überzuführen. Es erwies sich hierbei als zweck-

mässig am Schlusse der Elektrolyse die Temperatur auf 65—70° C. zu steigern.

An der Anode tritt bald nach Beginn der Elektrolyse Chlor auf.

Nach dem Auseinandernehmen wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, und das Methylamin durch Einleiten von Wasserdampf in eine mit 20 gr. konzentrirter Salzsäure und 20 gr. Wasser beschickte Vorlage getrieben. Um die Absorption des Methylamins vollständig zu machen, verbindet man das Kühlrohr mit einem abwärts gebogenen Vorstoss, dessen Ende in die Vorlageflüssigkeit eintaucht. Die Destillation ist beendet, wenn die im Kühler kondensirte Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt. Das salzsaure Methylamin wird zunächst über freier Flamme eingeengt, dann auf dem Wasserbad zur Trockene gedampft und zuletzt kurze Zeit im Trockenschranke bei 100° bis zur Staubtrockne erhitzt. Zur Reinigung wird die Substanz aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die abgeschiedenen blättrigen Krystalle werden im Vacuum getrocknet.

Es wurden so 2,5 gr. salzsaures Methylamin erhalten, eine Ausbeute, welche bei einer theoretischen Ausbeute von 4,1 gr. salzsaurem Methylamin, 61 % Materialausbeute entspricht.

Zur Identifizirung wurde das Platindoppelsalz dargestellt. Das Salz bildet hellgelbe, glänzende Blättchen, welche bei 80—90° getrocknet zur Platinbestimmung verwendet werden. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $(CH_3.NH_3)_2\ PtCl_6$ analog dem Platinsalmiak $(NH_4)_2\ PtCl_6$.

Analyse:

angewandte Substanz: 0,1452 gr.
Gefunden: 0,0603 gr. Platin.

Berechnet auf $(CH_3.NH_3)_2\ PtCl_6$:	Gefunden:
41.16 % Pt.	41,53% Pt.

c. Darstellung von β-Methylhydroxylamin.

Wie der vorhergehende Versuch zeigt, bilden sich bei der Reduktion des Chlorpikrins in ca 1%ig schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode qualitativ nachweisbare Mengen von β-Methylhydroxylamin, doch gelang es nicht, dasselbe aus dieser Lösung durch Oximbildung zu gewinnen.

Dass die in der Lösung vorhandene stark reduzirende Sub-

stanz β-Methylhydroxylamin war, liess sich durch ihr Verhalten gegen Fehling'sche Lösung unzweifelhaft feststellen. Nach den Versuchen von Kirpal[1]) muss beim Kochen von β-Methylhydroxylamin mit Fehling'scher Lösung Kupferoxydul entstehen und gleichzeitig der Geruch nach Methylamin auftreten, was in der Tat mit der Kathodenflüssigkeit eintritt:

$$3CH_3NHOH + 6CuO = CH_3NH_2 + 2NH_3 + 3CO_2 + 2H_2O + 3Cu_2O$$

Versuche, bei denen an Stelle von Blei Nickel als Kathodenmetall benutzt wurde, ergaben gleichfalls nur qualitativ nachweisbare Mengen von β-Methylhydroxylamin.

Bemerkenswert war bei diesen Versuchen, dass regelmässig eine grosse Menge Nickel an der Kathode in Lösung ging. Ob diese Erscheinung analog der von Chilesotti[2]) am Zinn beobachteten ist, oder ob eine Zerstäubung des Nickels die Veranlassung des Lösungsvorganges bildet, bleibt bisher eine offene Frage. Es ist auch möglich, dass — da die Rückwärtssubstitution des Chlors im Chlorpikrin an der Kathode stattfindet — stets reichliche Mengen von Salzsäure in statu nascendi an der Oberfläche des Nickels vorhanden sind, die im Verein mit einer Oxydationswirkung des Chlorpikrins das Nickel in Lösung bringen.

Nach zahlreichen Versuchen gelang es, das β-Methylhydroxylamin in fassbarer Menge zu erhalten.

Bad: wie bei a.

Afl.: 30 % Schwefelsäure. Die Anode bildet ein mit Bleisuperoxyd überzogener Bleistreifen.

Kfl.: 10 gr. Chlorpikrin, 200 ccm. 80% Alkohol, 2 gr. conc. Schwefelsäure.

Kth.: 2 Platinnetze von zusammen 75 qcm. Oberfläche.

D_A.: beliebig; D_K=0,75 Amp. pro qdm.

Unter Kühlung mit Leitungswasser beträgt die mittlere Temperatur 18° C. Die Elektrolyse verläuft bis zum Schluss unter geringer Wasserstoffentwicklung. Die Kathodenflüssigkeit zeigt die stark reduzirenden Eigenschaften des β-Methylhydroxylamins.

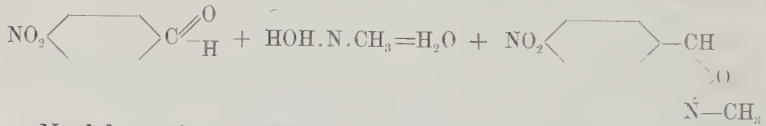
Nachdem der Alkohol abdestillirt ist, wird die Lösung zur Trockene gedampft. Der Abdampfrückstand wird mit Wasser

[1]) Ber. **25**. 1716.

[2]) Z. Elch. 7.768—773.

aufgenommen, die Schwefelsäure mit der gerade nötigen Menge von Baryumchlorid gefällt. Die schwach salzsaure Lösung wird abgedampft und bildet einen dicken mit weissen Krystallnadeln durchzogenen Syrup, der im Vacuum zu einer bräunlichen Masse erstarrt. Durch Ausziehen mit absolutem Alkohol werden 2,9 gr. salzsaures β-Methylhydroxylamin erhalten d. h. 57% der theoretischen Ausbeute an diesem Salz.

Zum Beweis wurde das von Goldschmidt und Kjellin[1]) angegebene Condensationsprodukt von p-Nitrobenzaldehyd mit β-Methylhydroxylamin dargestellt: 1,9 gr. der Substanz wurden in Alkohol gelöst und eine alkoholische Lösung von 2,9 gr. p-Nitrobenzaldehyd zugegeben. Diese Lösung blieb 24 Stunden über gepulvertem Natriumbikarbonat stehen. Die alkoholische Lösung wurde mit Wasser gefällt, und die Fällung in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterlässt eine gelbe Krystallmasse, die aus kochendem Alkohol in kleinen, citronengelben Nädelchen krystallisirt. Schmelzpunkt 206°. Diese Verbindung ist identisch mit dem von Goldschmidt und Kjellin dargestellten N-Methyläther des β-p-Nitrobenzaldoxims vom Sm. P. 205°.



Nachdem diese Versuche gezeigt hatten, dass die Reduktion und die Rückwärtssubstitution im Chlorpikrin stets gleichzeitig vor sich gingen, so war es geboten, zu untersuchen, ob diese Prozesse bei der elektrochemischen Reduktion immer gemeinsam wären.

Als die am meisten zu diesen Versuchen geeignete, substituirte und reduktionsfähige fette Verbindung bot sich das

Chloralhydrat $CCl_3CHO.H_2O$ oder $CCl_3CH(OH)_2$

Bei allen elektrochemischen Reduktionsversuchen, ja selbst bei denjenigen, bei welchen Elektrizitätsmengen zugeführt wurden, die vollauf genügen mussten, um den Aethylalkohol zu erhalten, wurde als einziges Produkt Acetaldehyd erhalten. Es zeigte sich, dass zwar Rückwärtssubstitution eingetreten war, dass

[1]) Ber. **24.** 2550.

aber die CHO-Gruppe unangegriffen blieb, sich also anders verhielt als die NO_2-Gruppe unter sonst gleichen Umständen.

a) **1. Reduktionsversuch.** $CCl_3CHO.H_2O$ überzuführen in CH_3CH_2OH.

Bad: wie bei Chlorpikrin.

Afl.: 30 % Schwefelsäure. Anode mit Bleisuperoxyd überzogener Bleistreifen.

Kfl.: 50 gr. Chloralhydrat, 100 gr. Wasser, 2 gr. conc. Schwefelsäure.

Kth.: Bleizylinder, präpariert und mit eingestanzten Löchern versehen. 20×10 cm. Oberfläche.

D_A.: beliebig; D_K.: 2 Amp. auf 100 qcm.

Durch Kühlung mit Leitungswasser wurde die Temperatur auf 14 - 18 °C. gehalten.

Statt der theoretisch nötigen Stromzufuhr von 65 ASt. werden 70 ASt. zugeführt. Die Wasserstoffentwicklung ist anfangs sehr gering, wird aber zum Schlusse der Elektrolyse sehr stark. An der Anode erscheint bald nach Beginn der Stromzufuhr Chlor. Da die Kathodenflüssigkeit stark aldehydartig riecht, so wird der Aldehyd durch Kochen am Rückflusskühler und Auffangen in Aether in der im Versuch 2 zu beschreibenden Weise entfernt. In der zurückbleibenden Lösung konnte mittels der Jodoformreaktion kein Aethylalkohol nachgewiesen werden.

Die Wiederholung des Versuches ergab das gleiche Resultat.

b) **2. Reduktionsversuch bezw. Versuch zur Darstellung von Acetaldehyd aus Chloralhydrat.**

Zur Vervollständigung der Versuche über das Choralhydrat wurde eine zweite Untersuchung darüber angestellt, ob bei der Zufuhr von soviel Strom als nötig ist, um die Chloratome durch Wasserstoff zu ersetzen, nur eine Rückwärtssubstitution stattfinde. Es zeigte sich, dass erstens kein Alkohol entstanden war, dass zweitens das ganze Chloralhydrat umgewandelt war in Acetaldehyd.

Bad: Zusammensetzung der Anoden- und Kathodenflüssigkeit und Elektroden wie bei a.

$D_K = 2$ Amp. pro qdm.

Kühlung mit Eis. Mittlere Temperatur 8 ° C. Nach Zufuhr von 50 ASt. — nötig sind 48,5 ASt. — ergiebt eine der Kathodenflüssigkeit entnommene Probe beim Kochen mit Kalilauge

kein Chloroform und ameisensaures Kali: ein Zeichen, dass alles Chloralhydrat verschwunden ist, denn nach der Gleichung

$$C.Cl_3\,CHO + KOH = CCl_3H + HCOOK$$

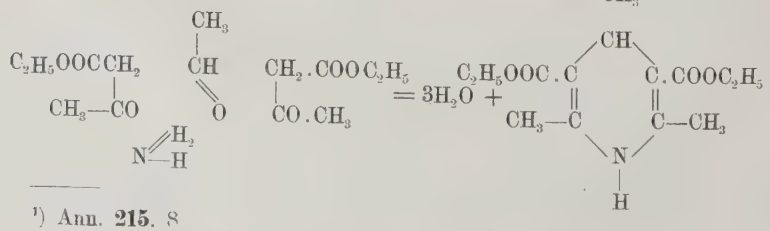
hätten obige Produkte entstehen müssen.

Um den Aldehyd zu gewinnen, wurde die Lösung in einen mit aufrechtstehendem Kühler verbundenen Kolben gegeben. In das obere Ende des Kühlers setzt man mit einem Korke ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Glasrohr ein, welches mit zwei Waschflaschen, die je 50 ccm. trockenen Aether enthalten, verbunden wird. Nachdem man den Mantel des Kühlers mit Wasser von 30° beschickt hat, erhitzt man den rohen Aldehyd ca. zehn Minuten zu gelindem Sieden, wobei der Aldehyd, da er im Kühler nicht kondensirt wird, übergeht und sich in dem mit einer Kältemischung gekühlten Aether auflöst. In die aetherische Lösung des Aldehyds, welche in ein mit einer Kältemischung gekühltes Becherglas gegeben wurde, leitet man mit Hilfe eines Trichters so lange trockenes Ammoniakgas, bis die Flüssigkeit intensiv danach riecht. Nach Verlauf einer Stunde filtrirt man das Aldehydammoniak ab, presst die Krystalle zwischen Filtrirpapier und trocknet im Exsiccator über Schwefelsäure. Ausbeute berechnet auf Aldehydammoniak 52 %.

Alkohol konnte in dem Destillationsrückstand vermittels der Jodoformreaktion nicht nachgewiesen werden.

Um den Acetaldehyd zu identifiziren, wurde derselbe in den Dihydrocollidindicarbonsäureester[1]) übergeführt:

ca. 1 gr. Aldehydammoniak werden mit 3 gr. Acetessigester unter kräftigem Umrühren 3 Minuten auf 100—110° gehalten; die heisse Lösung wird mit dem doppelten Volumen verdünnter Salzsäure versetzt. Es tritt eine ölige Abscheidung ein, die beim Rühren fest wird. Die Masse wird in einer Reibschale fein zerrieben, filtrirt und gründlich mit Wasser ausgewaschen. Das auf dem Filter zurückbleibende Produkt wird aus möglichst wenig Alkohol umkrystallisirt. Es bildet kleine Täfelchen, die den Sm. P. des Dihydrocollidindicarbonsäureesters 131° zeigen.



[1]) Ann. **215**. 8

Vergleicht man die Resultate der elektrochemischen Reduktion des Chlorpikrins und Chloralhydrates, so geht daraus hervor, dass die Nitrogruppe bedeutend leichter reduzirbar ist wie die Aldehydgruppe, dass fernerhin die Rückwärtssubstitution des Chlors durch Wasserstoff der erste Prozess ist; jedoch erfolgt die Reduktion der Nitrogruppe im Chlorpikrin so rasch, dass sich die beiden Prozesse nicht trennen lassen.

Um zu zeigen, dass die gleichzeitige Reduktion und Rückwärtssubstitution im Chlorpikrin keine vereinzelte Erscheinung in der organischen Chemie ist, sei auf die Darstellung von m-Toluidin[1]) aus m-Nitrobenzaldehyd verwiesen:

Benzaldehyd wird nitrirt, man erhält m-Nitrobenzaldehyd; dieser geht beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in m-Nitrobenzalchlorid über, welches durch gleichzeitige Rückwärtssubstitution und Reduktion beim Eintragen von Zink in m-Toluidin übergeführt wird.

---

[1]) Widmann Ber. **14.**
Ehrlich, Ber. **15.** 2009.

II. Elektrochemische Reduktion von Nitroguanidin und Diphenylnitrosamin.

IIa. Elektrochemische Reduktion von Nitroguanidin.

A. Theoretischer Teil.

Wie schon im theoretischen Teil zum Chlorpikrin bemerkt, war während der Versuche über das Chlorpikrin die Arbeit von Pierron über die Reduktion fetter Nitrokörper erschienen. Eine Fortsetzung der Pierron'schen Untersuchungen verbot sich von selbst; es war deshalb vorgesehen, zunächst das Pentabromnitroaethan zu untersuchen. Der Darstellung desselben stellten sich jedoch so grosse Schwierigkeiten entgegen, dass das anfänglich beabsichtigte Gebiet verlassen werden musste.

Man ging deshalb dazu über, das Verhalten der Nitrogruppe in den Nitroaminen bei ihrer elektrochemischen Reduktion zu untersuchen. Als leicht zugängliches und gebräuchliches Nitroamin bot sich das Nitroguanidin.

Nitroguanidin $C{\overset{\displaystyle NH_2}{\underset{\displaystyle \diagdown NH-NO_2}{=NH}}}$ wird dargestellt durch Einwirkung von konzentrirter Schwefelsäure auf Guanidinnitrat. Es krystallisirt in asbestartigen Nadeln vom Smp. P. 230°. Die Krystalle sind wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether; leicht löslich in Kalilauge, beim Kochen damit werden Kohlensäure, Stickoxydul und Ammoniak gebildet.

Die rein chemische Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure ergiebt nach Joh. Thiele[1] Nitrosoguanidin und Aminoguanidin. Beim Behandeln mit salzsaurem Zinnchlorür entstehen Ammoniak und Guanidin.

Nitrosoguanidin $C{\overset{\displaystyle NH_2}{\underset{\displaystyle \diagdown NH-NO}{=NH}}}$ ist ein schön gelber Körper.

[1]) Ann. **270**, 23 und **273**, 133.

der bei 160—165° heftig verpufft, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkalien: leicht löslich in verdünnten Säuren, wird aber dadurch beim Kochen völlig in salpetrige Säure und Guanidin zerlegt. Eisenoxydulsalze bewirken in der alkalischen Lösung eine Purpurfärbung.

Aminoguanidin $C(=NH)(NH_2)(NH-NH_2)$ bildet mit Säuren schön krystallisirende Salze, wovon sich durch seine Schwerlöslichkeit das Nitrat auszeichnet. Das Nitrat und Sulfat bilden mit Kupfernitrat und Kupfersulfat schwer lösliche Doppelverbindungen, wodurch man Aminoguanidin von Guanidin trennen kann. Als Hydrazinabkömmling zeigt es stark reduzirende Eigenschaften: es reduzirt ammoniakalische Silbernitratlösung bis zum Silberspiegel, scheidet aus saurer Goldchlorid- oder Platinchloridlösung Gold bezw. Platin ab. Durch dieselbe Eigenschaft ist es befähigt, mit Aldehyden Kondensationsprodukte zu bilden, von denen besonders leicht das Benzalaminoguanidin entsteht:

$$C(=NH)(NH_2)(NH-N=CH.C_6H_5).$$

Die Reduktion des Nitroguanidins wurde zuerst von Jousselin[1]) versucht, ohne dass er — wie er selbst angiebt — zu „bemerkenswerten Resultaten" gelangte. Thiele[2]), dem die Reduktion gelang, schreibt:

> „Auch mir hat die Reduktion und noch mehr die Isolirung der entstandenen Aminoguanidinsalze anfänglich sehr viel Schwierigkeiten verursacht. Man erhält zwar mit allen gebräuchlichen Reduktionsmitteln Lösungen, welche stark reduzirend wirken: bei der Leichtlöslichkeit der Aminoguanidinsalze lassen sich dieselben durch Krystallisiren kaum von den Reduktionsmitteln trennen, „und an eine Abscheidung der freien Base ist erst gar „nicht zu denken."

Was von der rein chemischen Reduktion gesagt wird, trifft vielleicht noch in höherem Betrage bei der elektrochemischen Reduktion des Nitroguanidins zu. Erst nach sehr zahlreichen

[1]) Compt. rend. **88**, 814.
[2]) Ann. **270**, 22.

Versuchen gelang es, unter besonderen Vorsichtsmassregeln und spezieller Versuchsanordnung Aminoguanidin in fassbarer Menge zu gewinnen.

In den weitaus meisten Fällen lieferte das Nitroguanidin bei der elektrochemischen Reduktion sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung Kathodenflüssigkeiten, die stark reduzirend wirkten; doch enthielten die Lösungen das Hydrazin in so geringer Menge neben Guanidin und Ammoniak, dass eine Abscheidung nicht möglich war. Da die reduzirenden Eigenschaften der Lösung beim Eindampfen zurückgingen, das vorhandene Hydrazin also zersetzt wurde, versuchte man die vorher neutralisirte Lösung mit Benzaldehyd zu kondensiren oder die schwer löslichen Kupferdoppelsalze darzustellen. Bei den Kondensationen wurden nur schmierige, harzige Produkte erhalten, und für die Darstellung der Kupferverbindungen zeigten sich die Reduktionsflüssigkeiten zu verdünnt.

So konnten denn in den weitaus meisten Fällen als einzige Reduktionsprodukte des Nitroguanidins: Guanidin und Ammoniak gewonnen werden, ein Ergebnis, das auch die chemische Reduktion vermittels salzsaurem Zinnchlorür liefert.

Die oft beobachtete Erscheinung, dass während der Elektrolyse die gelbe Farbe des Nitrosoguanidins intensiv auftritt und beinahe bis zum Schlusse erhalten bleibt — also grössere Mengen dieses Zwischenproduktes stets vorhanden sind —, drängt die Vermutung auf, dass durch die verdünnten Säuren dieser Körper in Guanidin und salpetrige Säure gespalten wird. Das Reduktionsprodukt der salpetrigen Säure ist das Ammoniak, das Guanidin bleibt erhalten. Gestützt wird diese Ansicht durch die Tatsache, dass bei dem einzigen Versuch, der Aminoguanidin in fassbarer Menge lieferte, die Elektrolyse ohne Bildung des gelben Nitrosokörpers verlief; dass weiterhin Nitrosoguanidin beim Erwärmen mit verdünnten Säuren Guanidin und salpetrige Säure ergiebt.

Es würde sich also das Reduktionsschema so gestalten:

I. $C(=NH)(NH.NO_2)(NH_2) + 6H = C(=NH)(NH{-}NH_2)(NH_2) + 2H_2O$

Nitroguanidin — Aminoguanidin

II. a) $C(=NH)(NH{-}NO_2)(NH_2) + 2H = C(=NH)(NH{-}NO)(NH_2) + H_2O$

Nitrosoguanidin

b) $C\begin{cases}NH{-}NO\\NH\\NH_2\end{cases} + HOH = C\begin{cases}NH_2\\NH\\NH_2\end{cases} + NOOH.$

(verd. Säuren) Guanidin

c) $NOOH + 6H = NH_3 + 2H_2O.$

salpetrige Säure Ammoniak

Man kann diesen Prozess auch so auffassen, dass die Reduktion zunächst bis zum Hydrazin geht, und dieses dann weiter gespalten wird in Guanidin und Ammoniak. Es ergiebt sich so:

III. a) $C\begin{cases}NH.NO_2\\NH\\NH_2\end{cases} + 6H = C\begin{cases}NH{-}NH_2\\NH\\NH_2\end{cases} + 2H_2O.$

Nitroguanidin Aminoguanidin

b) $C\begin{cases}NH{-}NH_2\\NH\\NH_2\end{cases} + 2H = C\begin{cases}NH_2\\NH\\NH_2\end{cases} + NH_3.$

Aminoguanidin Guanidin u. Ammoniak

Versuche, das Nitrosoguanidin aus den Lösungen zu gewinnen, hatten keinen Erfolg, da dasselbe nur als Durchgangsprodukt auftritt.

B. Experimenteller Teil.

Die im folgenden wiedergegebenen Versuche bilden nur eine kleine Auswahl der tatsächlich angestellten. Der Versuch, der die Reduktion zum Aminoguanidin zum Resultat hatte, wird vorangestellt.

Versuch 1.

Darstellung von Aminoguanidin aus Nitroguanidin durch elektrochemische Reduktion in schwefelsaurer Lösung an Blei.

Bad: Um trotz der Schwerlöslichkeit des Nitroguanidins in Wasser in möglichst konzentrirter Lösung arbeiten zu können, wurde als Kathodenkammer eine mittelgrosse Krystallisirschale gewählt; eine eingehängte gleichgebaute Tonzelle diente als Anodenraum.

Afl.: 30% Schwefelsäure.

Kfl.: 5 gr. Nitroguanidin in 100 ccm. Wasser suspendirt und mit 2 gr. konz. Schwefelsäure versetzt.

An.: Kreisrundes Bleiblech mit Fahne versehen.

Kth.: Dem Boden der Krystallisirschale genau angepasstes, mit Fahne versehenes Bleiblech von 80 qcm. Oberfläche.

D_K = 3 Amp. auf 100 qcm.

Wasserkühlung; mittlere Temperatur 20° C.

Diese Versuchsanordnung hat den weiteren Vorteil, dass der vom Boden der Kammer aufsteigende Wasserstoff eine vollkommene Durchrührung der Flüssigkeit bewerkstelligt.

Verlauf der Elektrolyse:

Zeit	Volt.	Amp.	A.-Min.	T°	Bemerkungen	
3 —3^{30}	8	2,5	75	20°	keine H-Entwicklung	Das am Boden liegende Nitroguanidin geht successive in Lösung.
3^{30}—4	6	„		„		
4 —4^{30}	„	„		„		
4^{30}—5	„	„		„	die Lösung reduzirt	
5 —5^{30}	„	„		„	wenig H	
5^{30}—6	„	„		„	H-Entwicklung nimmt zu	alles gelöst.
6 —6^{30}	„	„	7.75 = 525 A.-Minuten	„	H-Entwicklung stark	

Die Elektrolyse verläuft ohne merkliche Bildung von Nitrosoguanidin. Zur Vervollständigung der Reduktion wurde etwas mehr als die theoretisch nötige Strommenge von 464 Amin. zugeführt.

Nach dem Auseinandernehmen wird die freie Schwefelsäure mit aufgeschlemmtem Baryumkarbonat beinahe vollständig neutralisirt; der Rest derselben zusammen mit der an Aminoguanidin gebundenen wird vorsichtig mit $BaCl_2$ gefällt. Die schwach salzsaure Lösung wird rasch bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Zunächst scheidet die Lösung etwas unangegriffenes Nitroguanidin ab, das leicht an seinen asbestartigen Nadeln als solches erkannt wird. Die Mutterlauge wird zur Trockene gedampft und das Aminoguanidinchlorhydrat mit Alkohol ausgezogen. Nach einmaligem Umkrystallisiren zeigt dasselbe den von Thiele angegebenen Schm. P. 162°, der durch Spuren von Wasser sehr stark herabgedrückt wird. Die Ausbeute beträgt 38% der auf Aminoguanidinchlorhydrat berechneten.

Weitere zahlreiche, teils in derselben Anordnung, teils mit abgeänderter Kathodenlösung angestellte Versuche ergaben keine

höheren Ausbeuten. Auch die Aufarbeitung der Reduktionsflüssigkeit wurde dadurch variirt, dass dieselbe im Vakuum abgedampft wurde; doch blieb die Ausbeute in den Grenzen zwischen 30 und 38% eine Steigerung war also dadurch nicht zu erzielen. Wodurch diese geringen Ausbeuten bedingt sind, konnte nicht genau festgestellt werden; allerdings ist auch bei diesem Versuch stets Guanidin und Ammoniak vorhanden.

Versuch 2.

Reduktion in schwefelsaurer Lösung an Quecksilber.

Da Quecksilber ungefähr dasselbe Kathodenpotential besitzt wie Blei, so wurde genau in derselben Anordnung wie vorher verfahren.

Der Verlauf der Elektrolyse ist jedoch verschieden von dem an Blei. Während dort das Nitrosoguanidin nicht aufgetreten war, kam es hier sehr intensiv zur Erscheinung und hielt bis zum Schluss der Elektrolyse an. Die Lösung zeigte nur schwache Reduktionswirkung, weshalb die Aufarbeitung direkt auf die Gewinnung des darin enthaltenen Guanidins eingerichtet wurde. Nachdem, wie bei Versuch 1, die freie Schwefelsäure mit Baryumkarbonat weggeschafft war, wurde das schwefelsaure Salz mit Baryumnitrat umgesetzt. Die Lösung wird eingedampft, der Abdampfrückstand aus Wasser umkrystallisirt. Zunächst fällt Guanidinnitrat vom Schm. P. 214° aus, das durch Ueberführung in Nitroguanidin als solches bestimmt nachgewiesen wurde. Aus der Mutterlauge hiervon wurde durch Konzentriren das Ammoniumnitrat erhalten. Die Ueberführung des Guanidinnitrat in Nitroguanidin wurde nach der von Thiele[1]) angegebenen Methode ausgeführt:

> 1 gr Guanidinnitrat wird mit 1 ccm. 96% Schwefelsäure, 0,5 ccm. rauchender Schwefelsäure und 0,5 ccm. rauchender Salpetersäure übergossen. Stickoxyde entweichen. Nach einigen Augenblicken wird die Reaktionsmasse in Wasser gegossen, sofort scheiden sich die asbestartigen Nadeln des Nitroguanidins ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren zeigen dieselben auch den Schm. P. des Nitroguanidins 230°.

Es lag nun der Gedanke nahe, in schwefelsaurer Lösung an Quecksilberkathode unter Zusatz von Natriumsulfat zu redu-

[1]) Ann. **270,** 20.

ziren, um durch die Erzeugung des Natriumamalgams während der Elektrolyse ein geeignetes Reduktionsmittel zu erhalten. Allein die Trennung der Aminoguanidinsalze von den Alkalisalzen ist beinahe unmöglich, sodass von diesem Versuch Abstand genommen wurde.

Versuch 3.

Reduktion nach Boehringer in salzsaurer Lösung unter Zusatz von Zinnchlorür.

D. R.-P. No. 116942; 117007.

Bad: wie bei Versuch 1.
Afl.: 30% H_2SO_4. Anode: Bleiplatte.
Kfl.: 5 gr. Nitroguanidin in 100 gr. Wasser suspendirt, 5 gr. konz. Salzsäure, 0,5 gr. Zinnchlorür.
Kth.: wie in Versuch 1; desgleichen $D_K = 3$ Amp. und Temperatur 20°.

Die Elektrolyse verläuft ohne Bildung des Nitrosokörpers; die Lösung hat kaum reduzirende Eigenschaften. Der Eindampfrückstand ergiebt Guanidinchlorid und Ammoniumchlorid.

Versuch 4.

Reduktion in essigsaurer Lösung unter Zusatz von Bleiacetat an Blei.

Versuchsanordnung wie in 1.
Kfl.: 5 gr. Nitroguanidin in 100 ccm. Wasser suspendirt, 5 gr. Eisessig, 1 gr. Bleiacetat.
Afl.: Kaltgesättigte Natriumkarbonatlösung.

Die Elektrolyse verläuft unter Bildung des Nitrosoderivates; sie zeigt schwache Reduktionswirkung, verliert dieselbe aber ganz beim Eindampfen. Als Endresultat wurde Guanidinacetat und Ammoniumacetat erhalten. Dieselben wurden durch Verdrängung der Essigsäure in die entsprechenden Nitrate verwandelt und so nachgewiesen.

Versuch 5.

Reduktion in essigsaurer Lösung an Blei unter Zusatz von Natriumacetat.

Bad: Becherglas mit eingesetzter Tonzelle.
Kfl.: 10 gr. Nitroguanidin in 400 ccm. Wasser aufgeschlemmt, etwas Eisessig, 1 gr. Natriumacetat.

Kth.: Bleicylinder 20 × 12 cm. Oberfläche.
Afl.: konz. Natriumacetatlösung.
Anode: Bleistreifen.

Die Kathodenlösung wird während der Elektolyse durch Zutropfenlassen von Essigsäure aus einer Bürette schwach sauer gehalten.

Die gelbe Farbe des Nitrosokörpers bleibt hartnäckig bestehen, es muss sogar, um ihn ganz zum Verschwinden zu bringen, $^1/_1$ über die theoretisch nötige Strommenge von 927 Amin. zugeführt werden. Da die Lösung nur schwache, reduzirende Eigenschaften zeigt und dieselben während des Eindampfens vollkommen verliert, so wird der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Pikrinsäure gefällt. Das Pikrat wurde als Guanidinpikrat durch die Analyse erkannt:

Angewandte Substanz: 0,1622 gr.

Gefunden: 40,8 cbcm. Stickstoff; $t^0 = 15^0$; B = 752 mm.

Berechnet auf Guanidinpikrat: 29,17 %; gefunden: 29,15 %.

Im Filtrat vom Guanidinpikrat wurde Ammoniak nachgewiesen.

Da der Nitrosokörper bei diesem Versuch so lange und intensiv auftrat, versuchte man, denselben aus der Lösung zu fangen, doch gelang dies trotz genauer Befolgung der von Thiele (l. c.) gegebenen Vorschrift nicht. Jedenfalls ist die Menge zu gering.

Versuch 6.

Reduktion in schwefelsaurer Lösung an Nickel.

Bad: wie in 5.
Kfl.: 10 gr. Nitroguanidin mit 600 gr. Wasser aufgeschwemmt, 3 gr. konz. Schwefelsäure.
Kth.: Nickeldrahtnetz 20 × 12 qcm.
Afl.: 30% Schwefelsäure. Anode: Bleistreifen.
D_K = 0,5 Amp. auf 100 qcm. Temperatur 40—50°.

Die Elektrolyse verläuft unter Bildung von Nitrosoguanidin und ergiebt als Resultat: Guanidinsulfat neben Ammoniumsulfat.

Versuch 7.

Reduktion in alkoholisch schwefelsaurer Lösung an Blei.

Bad: Afl., Anode wie in 6.
Kfl.: 10 gr. Nitroguanidin in 300 ccm. Alkohol suspendiert. Während der Elektrolyse werden

langsam 5 gr. konz. Schwefelsäure zugegeben. Der Nitrokörper geht, während der Stromzufuhr, Teil für Teil in Lösung.

Kth.: Bleicylinder, durchlocht und präpariert, 13×20 cm.

D_K = 2,5 Amp. pro qdm. Nötig: 927 Amin.

Zunächst wird mit Eis, sodann mit Leitungswasser gekühlt. Ist aber die gelbe Farbe des Nitrosoguanidin verschwunden, wird die Temperatur auf 40—50° gesteigert.

Da dieser Versuch charakteristisch ist für eine Anzahl der in derselben und ähnlichen Anordnung durchgeführten, so möge hier seine Buchung folgen:

Zeit	Volt.	Amp.	A.-Min.	T°	Bemerkungen
11^{10}-11^{40}	10	6,5	195	5°	Keine H-Entw.; Giebt mit alkal. $FeSO_4$-Lösg. Purpurfärbg.: Nitrosoguanidin.
11^{40}-12^{10}	„	„	„	8°	Lösung ist intensiv gelb und reduzirt.
12^{10}-12^{40}	„	„	„	13°	
12^{40}- 1^{10}	„	„	„	15°	Lösung wird schwach gelb. Geringe H-Entw.
1^{10}- 1^{40}	„	„	„	38°	Lösung ist schwach gelb und reduzirt.
1^{40}- 2^{10}	„	„	„	47°	Lösung ist farblos, reduzirt stark. Kräftige H.-Entw.
			6×195 = 1170 A.-Min.		

Aus diesem Bild des Versuches geht hervor, dass stets nebeneinander in Lösung sind: Nitro-, Nitroso- und Aminoguanidin bezw. die entsprechenden Zersetzungsprodukte des Nitrosokörpers: Guanidin und salpetrige Säure resp. Ammoniak.

Nach dem Auseinandernehmen wird die alkoholische Lösung abfiltrirt. Auf dem Filter hinterbleibt eine weisse Krystallmasse, die aus Wasser umkrystallisirt zunächst unverändertes Nitroguanidin liefert; beim Konzentriren der Mutterlaugen hiervon wird Ammoniumsulfat erhalten.

War aber Ammoniak bei der Reaktion entstanden, so musste notwendig auch Guanidin in Lösung sein. Es wurde deshalb versucht, das Aminoguanidin, das sich unzweifelhaft durch seine stark reduzirenden Eigenschaften kund giebt, durch Kondensation mit Benzaldehyd zu gewinnen. Der Alkohol wird rasch abdestillirt und mit einem Teil der Substanz die Darstellung des

Benzalaminoguanidin nach der von Thiele (l. c.) gegebenen Vorschrift versucht:

3 gr. Substanz werden in wenig Wasser gelöst, mit 2 gr. Benzaldehyd und überschüssiger Kalilauge versetzt. Es fällt ein gelblich flockiger Niederschlag aus; derselbe wird rasch filtrirt und auf Ton gebracht, wobei er sofort dunkelbraun wird. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Masse noch dunkler und giebt ein öliges Harz, auf dessen weitere Untersuchung verzichtet werden musste. Es ist möglich, dass die Anwesenheit grösserer Mengen von Guanidin die Verharzungserscheinung veranlassen. Die Kondensation gelingt, wenn man das aus dem Versuch 1. gewonnene und gereinigte Aminoguanidin verwendet, was zur Kontrolle durchgeführt wurde.

Mit einem andern Teil der Substanz wird das in Wasser schwer lösliche Pikrat dargestellt. Man hoffte so bei Anwesenheit nur geringer Mengen von Guanidin das Aminoguanidin zu isoliren; es wurde deshalb in sehr verdünnter wässriger Lösung gearbeitet. Waren aber grössere Mengen von Guanidin vorhanden, so war das Verfahren von vornherein aussichtslos, da das Guanidinpikrat ebenso schwer löslich ist wie das Aminoguanidinpikrat. In der Tat erwies sich durch die Analyse, dass beide Salze ungefähr zu gleichen Teilen vorhanden waren, eine Trennung auf diesem Wege also undurchführbar war.

Analyse I:	Analyse II:
Angewandte Substanz: 0,1500 gr.	0,1420 gr.
Gefunden: 40 cbcm. Stickstoff.	37,7 cbcm.
B = 752 mm.; t^0 = 17°.	B = 756 mm.; t^0 = 16°.
Gefunden: 30,6 % Stickstoff.	30,82 %.

Berechnet auf Guanidinpikrat: $CH_5N_3C_6H_3N_3O_7$: 29,17 % N.

Aminoguanidinpikrat: $CH_6N_4C_6H_3N_3O_7$: 32,9 % N.

Versuch 8.

Vorstehender Versuch 7 wurde in seiner ganzen Anordnung in wässriger Lösung wiederholt. Als Endprodukte wurden erhalten: Guanidinsulfat und Ammoniumsulfat. Der Verlauf der Elektrolyse wich dadurch etwas vom vorigen ab, dass das Nitrosoderivat in der wässrigen Lösung nicht so intensiv auftritt und rascher verschwindet.

Versuch 9.

Reduktion in schwefelsaurer Lösung an Platin.

Die Wasserstoffentwicklung ist gleich zu Beginn der Elektrolyse sehr stark, obwohl die Zusammensetzung der Kathodenflüssigkeit genau wie im Versuch 8 war und die D_K nur 2 Amp. pro qdm. betrug. Nach Zuführung der theoretisch nötigen Elektrizitätsmenge ist alles Nitroguanidin noch unverändert erhalten: Reduktion war also nicht eingetreten.

Versuch 10.

Reduktion in schwach alkalischer Lösung an Nickel.

Der Vollständigkeit halber wurde dieser Versuch durchgeführt, obwohl schon beim Stehen in einer 5% Kalilauge das Nitroguanidin sich zersetzt unter Bildung von Ammoniak, Kohlensäure und Stickoxydul. Die Bedingungen sind also von vornherein die denkbar ungünstigsten.

Bad: wie in 5.
Kfl.: 10 gr. Nitroguanidin, 200 gr. 3% Kalilauge.
Kth.: Nickeldrahtnetz, 140 qcm. Oberfläche.
Afl.: Kaltgesättigte Sodalösung.
An.: Bleistreifen.
D_K = 3 Amp. pro 100 qcm. Eiskühlung.

Während der Elektrolyse tritt Ammoniakgeruch auf, gleichzeitig konnte vermittels alkalischer Eisenvitriollösung Nitrosoguanidin nachgewiesen werden. Als Ergebnis der Elektrolyse wurde, wie zu erwarten war, Guanidin und Ammoniak erhalten, die nach dem Abdampfen als solche erkannt wurden.

Nachdem so festgestellt war, dass die an Stickstoff gebundene Nitrogruppe sich bei der elektrochemischen Reduktion leicht in Form von Ammoniak abspaltet, und dieses Verhalten hauptsächlich — wie im theoretischen Teil bereits erörtert — auf die Bildung von Nitrosoguanidin zurückgeführt wird, erschien es geboten, zur Reduktion direkt ein Nitrosamin zu verwenden, um zu sehen, ob sich das gleich verhielte wie das Nitroamin. Zu diesem Zwecke wurde Diphenylnitrosamin der elektrochemischen Reduktion unterworfen.

II b. Elektrochemische Reduktion von Diphenylnitrosamin.

$$(C_6H_5)_2N{-}NO$$

A. Theoretischer Teil.

Das Diphenylnitrosamin wurde zuert von O. Witt[1]) dargestellt. Die eingehende Untersuchung desselben führte Emil Fischer in seiner Arbeit „Ueber die Hydrazinverbindungen“[2]) durch.

Bei der Reduktion des Diphenylnitrosamins mit Zinkstaub und Eisessig erhielt Fischer das as-Diphenylhydrazin, jedoch nicht ohne dass ein Teil des angewandten Nitrosamins in Diphenylamin verwandelt wurde. Es spaltet sich also auch hier die Nitrosogruppe in Form von Ammoniak ab.

Die nachfolgenden Versuche zeigen, dass bei der elektrochemischen Reduktion die Bildung von Diphenylamin und Ammoniak die einzige Reaktion ist. Die Abspaltung des am Stickstoff gebundenen Stickstoffatoms erfolgt also hier noch leichter als beim Nitroguanidin. Das Diphenylamin konnte bis zu 86 % der theoretischen Ausbeute gewonnen werden, sodass feststeht, dass die Hydrazinbildung überhaupt nicht eingetreten ist, oder wenn dies der Fall war, das entstandene Hydrazin wieder gespalten wurde.

B. Experimenteller Teil.

Darstellung des Diphenylnitrosamins.[3])

Zu einer gut gekühlten Lösung von 40 Teilen käuflichen Diphenylamins in 200 Teilen Alkohol und 30 Teilen Salzsäure (spec. Gew. 1,19) werden allmählig 35 Teile Natriumnitrit (28 % N_2O_3) in conc. wässriger Lösung (2 : 3) unter gutem Umschütteln eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs dunkelgrün, gegen Ende meist dunkelbraun und scheidet neben Kochsalz reichliche Mengen des Nitrosamins in blättrigen Krystallen ab. Durch starke Abkühlung und vorsichtigen Zusatz von wenig Wasser wird auch der Rest des

[1]) Ber. **8**. 855.
[2]) Ann. **190**. 174 ff.
[3]) Ann. **190**. 174.

letzteren vollständig ausgefällt. Durch Abfiltriren und Auswaschen mit kleinen Mengen Alkohol erhält man eine hellgelbe Krystallmasse, welche nach Entfernung des beigemengten Kochsalzes durch Waschen mit Wasser aus fast reinem Nitrosamin besteht. Zur vollständigen Reinigung wird der Körper aus heissem Ligroin umkrystallisirt. Gelbliche Tafeln von Schm. P. 66,5°. Ausbeute 85 % der Theorie.

Wie in der Darstellung des Ausgangsproduktes habe ich mich auch in der Aufarbeitung der Kathodenflüssigkeiten im wesentlichen an die von Emil Fischer (l. c.) zur Gewinnung des Hydrazins gegebene Vorschrift gehalten.

1. Reduktion in essigsaurer Lösung an Blei.

Bad.: Becherglas mit eingesetzter Tonzelle.
Afl.: Gesättigte Natriumacetatlösung; An.: Bleistreifen.
Kfl.: 10 gr. Diphenylnitrosamin, 250 ccm. Alkohol, 5 gr. Eisessig.
Kth.: Durchlochte, präparirte Bleiplatte, die Tonzelle umschliessend und den Boden bedeckend. 320 qcm. Oberfläche.
$D_K.$ = 2 Amp. Kühlung mit Leitungswasser. Mittlere Temperatur 35°.

Die gelbe Lösung wird zunächst rotgelb dann rotviolett. Tritt während der Elektrolyse eine Trübung auf, so kann dieselbe entweder durch Umrührung oder durch Zusatz von etwas Essigsäure zum Verschwinden gebracht werden. Eingeleitet werden 430 Amin., zur Reduktion nötig sind 406 Amin.

Nach Beendigung der Stromzufuhr wird die Kathodenflüssigkeit auf $^1/_4$ ihres Volumens eingedampft, mit dem gleichen Volum Wasser versetzt und mit einem grossen Ueberschuss rauchender Salzsäure unter Kühlung geschüttelt. Diese Operation erfolgt, um das in conc. Salzsäure unlösliche Hydrochlorat der Hydrazinbase zu gewinnen. Beim Erkalten scheidet sich ein braunschwarzes Harz aus, das rotviolette Schnittflächen zeigt. Um hieraus das event. gebildete Hydrazin zu gewinnen, wird das Harz in heisser, sehr verdünnter Salzsäure gelöst; hierbei scheidet sich ein schwarzbraunes Oel ab, das auf dem Filter erstarrt. Dasselbe wird in Petrolaether gelöst und liefert so Diphenylamin vom Schm. P. 54°.

Im Filtrat hiervon müsste sich das Hydrazin befinden, deshalb wird dasselbe mit rauchender Salzsäure versetzt. Es fällt jedoch nichts aus, selbst beim starken Konzentriren tritt keine Abscheidung ein; hingegen wird beim vollständigen Abdampfen ein beträchtlicher Rückstand von Ammoniumchlorid erhalten.

2. Reduktion in schwefelsaurer Lösung an Blei.

Bad und Anordnung wie in 1.

Kfl.: 10 gr. Diphenylnitrosamin, 250 ccm. Alkohol, 2 gr. 96 % Schwefelsäure.

Kth.: Durchlochte Bleiplatte; 20×13 cm. Oberfläche.

Afl.: 30 % H_2SO_4. An.: Bleistreifen.

D_K=3 Amp. pro qdm.; Wasserkühlung.

Die Elektrolyse verläuft wie in essigsaurer Lösung. Die Verarbeitung der Kathodenflüssigkeit geschieht deshalb wie vorher. Es werden 7,3 gr. Diphenylamin (Theorie: 8,5 gr.) gewonnen, mithin wurden also 86 % des angewandten Nitrosamins gespalten.

Das salzsaure Filtrat wird mit Soda übersättigt, im Wasserdampfstrom destillirt und konzentrirt. Durch Ausschütteln des Destillats und Rückstands mit Petrolaether werden noch geringe Mengen von Diphenylamin gewonnen. Das Destillat ergiebt nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Abdampfen eine beträchtliche Menge Ammoniumchlorid.

3. Reduktion in schwefelsaurer Lösung an Platin.

Bad, Kathodenflüssigkeit, Anodenflüssigkeit und Anode wie in Versuch 2.

Kth.: Platinfolie von 180 qcm. Oberfläche.

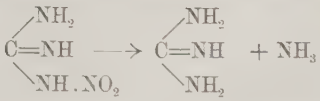
D_K=2 Amp. auf 100 qcm.

Die Elektrolyse verläuft wie an Bleikathode. Die Aufarbeitung geschieht wie in Versuch 1. Auch bei diesem Versuch wurden ca. 7 gr. Diphenylamin neben ansehnlichen Mengen von Ammoniumchlorid erhalten.

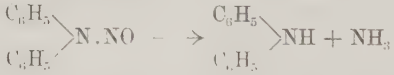
Reduktionsversuche an Nickel in schwefelsaurer Lösung, sowie nach Boehringer in salzsaurer Lösung unter Zusatz von Zinnchlorür hatte dasselbe Ergebnis wie die vorstehenden.

Eine Zusammenfassung der erhaltenen Resultate ergiebt, dass die assymmetrische Hydrazinbildung auf elektrochemischem Wege, wenn nicht unmöglich, so doch sehr erschwert ist. Sowohl

beim Nitroguanidin wie beim Diphenylnitrosamin zeigte sich, dass das an Stickstoff gebundene Stickstoffatom leicht in Form von Ammoniak abgespalten wird: der Nitro- bezw. Nitrosokörper hingegen in seinen Stammkörper zurückverwandelt wird. So entsteht aus Nitroguanidin: Guanidin und Ammoniak:



und aus Diphenylnitrosamin: Diphenylamin und Ammoniak.



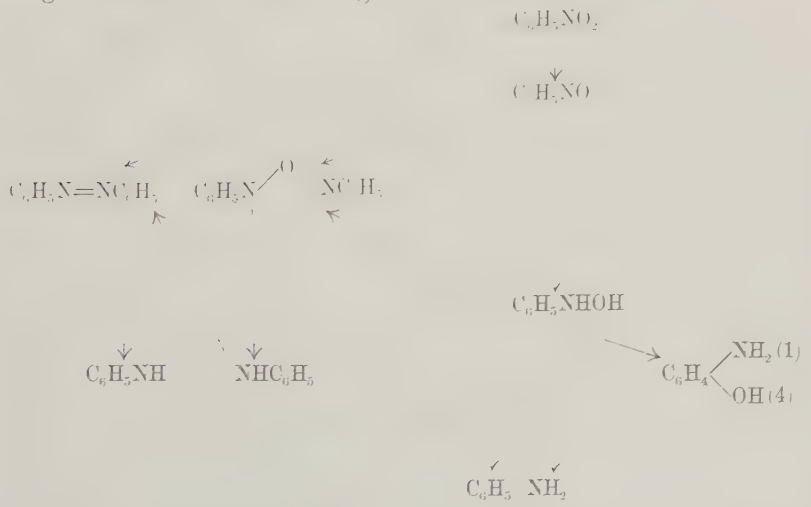
Es wäre nun naheliegend gewesen, die Nitramine der aromatischen Reihe auf ihr Verhalten gegen die elektrochemische Reduktion zu untersuchen, doch wurde mit Rücksicht auf die dringender erscheinende, im nächsten Abschnitt wiedergegebene Untersuchung von Nitrosoverbindungen, deren Nitrosogruppe an Kohlenstoff gebunden ist, vorläufig davon abgesehen.

III. Elektrochemische Reduktion aromatischer Nitrosokörper.

Es giebt wohl wenige Gebiete in der organischen Chemie, die so gründlich durchforscht sind wie die chemische und eletrochemische Reduktion der Nitrogruppe.[1])

Durch die elektrochemische Reduktion des Nitrobenzols gelangte man zu Regelmässigkeiten, die F. Haber[2]) in einem Schema niederlegte. Zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, dass die für das Nitrobenzol darin aufgestellten Regelmässigkeiten auch für beliebige andere Mononitrokörper ihre Geltung behalten.

Deutet man die elektrochemischen Reduktionsvorgänge durch senkrechte, die rein chemischen Prozesse durch schräge Pfeile an, so ergibt sich nach Haber folgendes Bild:



[1]) Eine umfassende Darstellung der hierauf bezüglichen Arbeiten giebt Joh. Möller in der Elektrochemischen Zeitschrift VIII. Heft 11 und 12. IX Heft 1 und 2.

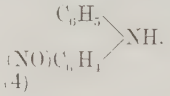
[2]) Z. ph. Ch. **32**. 271—287.

In mässig saurer Lösung erhält man den mittleren senkrechten Pfeilen folgend bei kräftiger Reduktion das Amin; ist die Lösung sehr stark sauer, so erfolgt die Bildung von p-Aminophenol aus dem Phenylhydroxylamin.

In alkalischer Lösung erfolgt die Reduktion in der Richtung der Azoreihe bis zum Hydrazobenzol und bleibt hier gewöhnlich stehen.[1])

Wenn die Reduktion vom Nitrokörper ausgehend dem Haber'schen Schema folgt, so muss die vom nächsten Reduktionsprodukt desselben, dem Nitrosoderivat, beginnende denselben Gesetzmässigkeiten unterliegen. Da viele Nitrosokörper, z. B. Nitrosoresorcin, Nitrosodiphenylamin und Nitrosodimethylanilin besonders in letzter Zeit weit leichter zugänglich sind wie die entsprechenden Nitrokörper, so wurde die Untersuchung einiger Nitrosoderivate unternommen.

A. Elektrochemische Reduktion des p-Nitrosodiphenylamins.



Darstellung:[2]) Beim Stehen von Diphenylnitrosamin mit absolutem Alkohol, der mit Salzsäure-Gas gesättigt ist, scheidet sich p-Nitrosodiphenylaminchlorid aus. Löst man dieses in Alkohol und verdünnt bis zur beginnenden Trübung mit Wasser, so scheidet sich das p-Nitrosodiphenylamin in stahlblauen Prismen oder flachen Tafeln ab.

Durch Reduktion des p-Nitrosodiphenylamin in saurer Lösung und zwar am besten mit Zinn in salzsaurer Lösung erhält man p-Amidodiphenylamin.[3])

1. Reduktion in schwach alkalischer Lösung an Nickel.

Bad: Schlankes Becherglas mit eingesetzter Tonzelle.
Afl.: Kalt gesättigte Sodalösung. Anode Bleistreifen.
Kfl.: 5 gr. p-Nitrosodiphenylamin, 200 ccm. 70 % Alkohol, 5 gr. Natriumacetat in Wasser gelöst.

[1]) siehe auch Elbs: Uebungsbeispiele für die Elektrolytische Darstellung chemischer Präparate pg. 59—69.

[2]) Fischer und Hepp, Ber. **19**. 2994.

[3]) Ikuta, Ann. **243**. 275.

Kth.: Nickeldrahtnetz von 300 qcm. Oberfläche.
$D_K = 3$ Amp. auf 100 qcm.

Zur vollständigen Reduktion zeigte es sich vorteilhaft, die $1^1/_2$fache Strommenge der theoretischen zuzuführen. Die Elektrolyse verläuft bei der Temperatur des siedenden Alkohols. Nach beendigter Stromzufuhr wird die hellbraune kochende Kathodenlösung in soviel verdünnte Schwefelsäure filtrirt, dass sie gerade neutralisirt wird. Beim Erkalten scheidet sich das Amidodiphenylaminsulfat in fast farblosen Blättern ab, welche nach dem Kochen mit Tierkohle und nach dem Umkrystallisiren aus Wasser schöne, weisse, glänzende Blättchen bilden. Aus der Mutterlauge krystallisiren dunkelviolette Krystallmassen aus, die gleichfalls mit Tierkohle gekocht, dieselben glänzend weissen Krystallblättchen ergeben. Die Ausbeute beträgt 6 gr., die Theorie auf Amidodiphenylaminsulfat berechnet verlangt 7 gr.; die Stoffausbeute beträgt also 85 % der Theorie.

Aus einem Teile des Sulfats wird mit wässrigem Ammoniak die Base freigemacht, dieselbe zeigt in Aether aufgenommen und daraus abgeschieden den verlangten Schm. P. 66°.

2. Reduktion in schwefelsaurer Lösung an Blei.

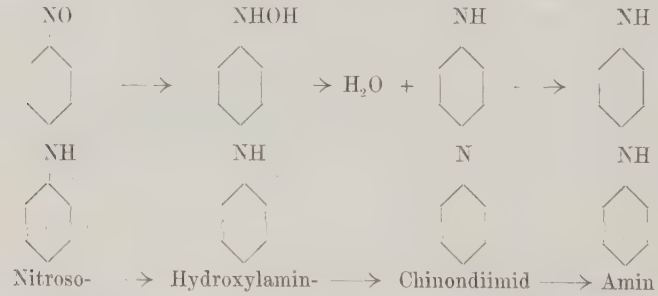
Bad: wie in 1.
Afl.: 30 % Schwefelsäure. Anode: Bleiplatte.
Kfl.: 7 gr. Nitrosodiphenylamin, 200 ccm. 96% Alkohol, 5 gr. conc. Schwefelsäure
Kth.: Durchlochte Bleiplatte, 20×12 cm. Oberfläche.
$D_K = 3$ Amp. auf 100 qcm. Kühlung mit Wasser. Mittlere Temperatur 22°.

Während der Elektrolyse hellt sich die zunächst dunkelbraune Farbe der Lösung auf, geht aber dann in schmutzig grün über. Nach beendeter Stromzufuhr — ca. 200 Amin. — liegt am Boden des Gefässes ein schmutzig grüner Niederschlag. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird der Niederschlag zur Trennung unangegriffenen Nitroso- vom Amidodiphenylamin in Natronlauge gelöst und mit Aether ausgeschüttelt. Das Nitrosodiphenylamin bildet ein in Aether schwer lösliches Natriumsalz, während Aminodiphenylamin in Aether sehr leicht löslich ist. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure krättig durchgeschüttelt, wobei sich das Amidodiphenylaminsulfat in

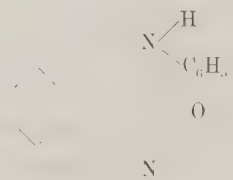
grünen Flocken abscheidet. Mit Tierkohle gekocht und aus Wasser umkrystallisirt erhält man das Salz in grasgrünen Blättern. Die durch Ammoniak freigemachte Base zeigt den verlangten Schm. P. 66°. Ausbeute 60 % der Theorie.

Ein Versuch, einen Azokörper darzustellen, misslang, indem zum Teil p-Amidodiphenylamin, zum Teil unverändertes p-Nitrosodiphenylamin gefunden wurde. Versuche, einen Azokörper darzustellen, werden in kürzester Zeit mit acetylirten p-Nitrosodiphenylamin durchgeführt werden.

Dieses Resultat ist durchaus leicht erklärlich: Aus dem Nitrosokörper bildet sich das Phenylhydroxylaminderivat, dieses giebt unter Wasserabspaltung ein Chinondiimid und aus diesem entsteht durch Reduktion das p-Amidodiphenylamin.



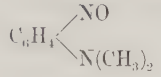
Rohde[1]) erhielt bei der Reduktion von p-Nitrodiphenylamin nur p-Amidodiphenylamin. Die Bildung eines Azokörpers ist unmöglich, wenn man den Betrachtungen die von O. Fischer[2]) dem p-Nitrosodiphenylamin zugeschriebene Konstitutionsformel zu Grunde legt:



Die glatte Reduktion in alkalischer Lösung an Nickel eignet sich wegen ihrer hohen Ausbeute und ihrer so einfachen Aufarbeitung der Kathodenlösung zur präparativen Darstellung von p-Aminodiphenylamin.

[1]) Z. Elch. **7**. 339.
[2]) Ber. **19**. 2997.

B. Elektrochemische Reduktion von p-Nitrosodimethylanilin



Darstellung des p-Nitrosodimethylanilins nach der Vorschrift aus Bender und Erdmann „Chemische Präparate".[1])

1. Reduktion in schwach alkalischer Lösung an Nickel.

Bad: wie in A. 1.
Afl.: Gesättigte Sodalösung; Anode: Bleistreifen.
Kfl.: 5 gr. Nitrosodimethylanilin, 150 ccm. 70 % Alkohol, 5 gr. Natriumacetat.
Kth.: Nickeldrahtnetz, 300 qcm. Oberfläche.
D_K=1—2Amp. auf 100 qcm.

Verlauf der Elektrolyse.

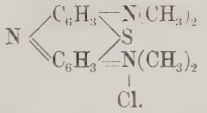
Zeit	Amp.	Volt.	A-Min.	A°	Bemerkungen.
11^{05}—11^{15}	3	18	30	33°	Die Lösung ist blaugrün.
11^{15}—11^{20}	6	18	30	45°	„ „ „ missfarben.
11^{20}—11^{30}	6	14	60	50°	„ „ „ gelbbraun; geringe H-Entw.
11^{30}—11^{35}	6	14	30	50°	H-Entw. nimmt zu.
11^{35}—11^{40}	6	10	30	48°	H-Entw. stark, deshalb wird die Stromdichte herabgesetzt.
11^{40}—11^{50}	3	6	30	46°	Die Lösung wird violett und riecht schwach nach $NH(CH_3)_2$
11^{50}—12^{00}	3	6	30	46°	Die Lösung ist rotviolett und riecht stark nach $NH(CH_3)_2$
	Eingeleitet:		240	Amin.	Nötig sind nach der Theorie 215 A.-Min.

Aus der Beobachtung, dass zugleich mit dem Farbenwechsel von braun in violett der Geruch nach Dimethylamin auftritt, geht hervor, dass dieser charakteristisch ist, für die weiter unten zu beleuchtende Tatsache der Bildung von p-Aminophenol.

Die Kathodenlösung wird vom Alkohol befreit. Die rotbraune Lösung giebt erstens die Reaktion auf p-Amidodimethylanilin:

[1]) siehe auch Ber. **12**. 523; **20**. 1252.

Ein Tropfen der Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, reichlich Schwefelwasserstoff zugegeben und mit einigen Tropfen Eisenchlorid versetzt: man erhält die für das p-Amidodimethylanilin charakteristische Methylenblaureaktion;



Mit diesem Farbstoff wurde Wolle und Baumwolle gefärbt.

2. Reaktion auf p-Aminophenol:

Die Lösung giebt mit Salzsäure angesäuert und mit Eisenchlorid schwach erwärmt Chinon.

Um nun die einzelnen Produkte zu gewinnen, wurde die Lösung mit Salzsäure neutralisirt und abgedampft. Durch Ausziehen mit Alkohol wurden schwarze Syrupe erhalten, aus denen keiner der beiden Bestandteile sich isoliren liess.

Um die Abspaltung von Dimethylamin und damit die Bildung von Amidophenol zu verhindern, wird die vorstehende Elektrolyse unter Wasserkühlung bei einer Temperatur bis 20° wiederholt. Die Lösung blieb braun, Dimethylamin war nicht bemerkbar und p-Aminophenol konnte nicht nachgewiesen werden.

Um das p-Amidodimethylanilin zu gewinnen, wird die Lösung rasch vom Alkohol befreit; der dicke braune Syrup wird ausgeäthert. Aus dem Aether wird wiederum ein dicker schwärzlicher Syrup erhalten, der auch schon in Spuren die Methylenblaureaktion giebt.

Löb[1]) will bei der Reduktion von p-Nitrodimethylanilin in alkalischer Lösung Tetramethyldiamidoazobenzol erhalten haben.

Eine Reduktion, die genau nach den Angaben Löb's durchgeführt wurde, ergab keinerlei Produkt der Azoreihe, hingegen konnte sehr gut p-Amidodimethylanilin nachgewiesen werden.

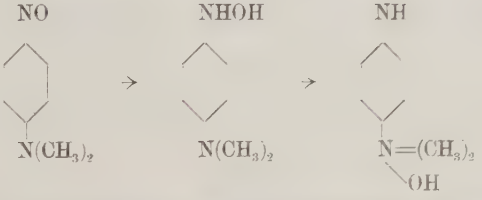
Rhode[2]) reduzirte gleichfalls p-Nitrodimethylanilin und erhielt hierbei in der Wärme p-Aminophenol, Dimethylanilin und p-Aminodimethylanilin, bei Zimmertemperatur dagegen nur p-Amidodimethylanilin. Wie ersichtlich deckt sich der Reduktionsvorgang beim Nitrokörper vollkommen mit dem beim Nitrosoderivat. Auch Rhode erhielt nach Löbs Vorschrift weder den

[1]) Z. Elch. **55**. 460.
[2]) Z. Elch. **7** 331.

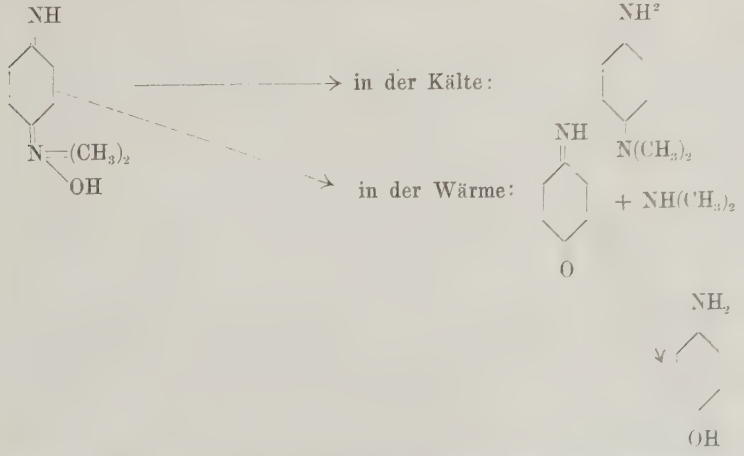
von Löb angegeben Azokörper noch irgend ein anderes Glied der Azoreihe. Es darf also das Ergebnis des Löb'schen Versuches zum mindesten als zweifelhaft angesehen werden.

Es macht durchaus keine Schwierigkeiten diesen scheinbaren Widerspruch gegen das Haber'sche Schema zu erklären, wenn man bedenkt, dass im Gegensatz zu den m-Verbindungen die o- und p-Verbindungen grosse Neigung besitzen, aus dem Hydroxylaminderivat das betreffende Chinonderivat zu bilden, und dass dieses nun bei weiterer Reduktion nur Amin liefern kann. Für den vorliegenden Fall gestaltet sich die Erklärung, wie folgt:

p-Nitrosodimethylanilin wird reduzirt zu p-Dimethylamidophenylhydroxylamin; dieses lagert sich nun in einem Chinondiimidabkömmling um:



Dieses Chinondiimid geht bei weiterer Reduktion in der Kälte in p-Amidodimethylanilin über; in der Wärme hingegen spaltet sich ein Teil in Dimethylamin und Chinonimid, welches durch Reduktion p-Aminophenol liefert:



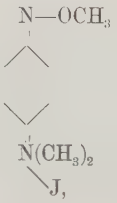
Die Bildung von Chinonabkömmlingen ist gehindert, und die Reduktion erfolgt im Rahmen des Haber'schen Schemas,

wenn in einem o- oder p-Nitroamin die Amidogruppe acylirt, nicht aber wenn sie alkylirt ist.

Quaternäre Ammoniumbasen müssten sich wie acylirte Amine verhalten. Da bis jetzt keine zur Untersuchung geeignete Nitroammoniumverbindung bekannt ist, so wurde versucht, durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Nitrosodimethylanilin eine solche darzustellen.

Versuche über die Einwirkung von Dimethylsulfat auf p-Nitrosodimethylanilin.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf p-Nitrosodimethylanilin hatte Knorr[1]) ein Produkt erhalten, dem er die Konstitution eines Pseujodids giebt:



da es bei der Zerlegung mit Natronlauge nur Dimethylamin und Nitrosophenol liefert. Ein Körper von der Zusammensetzung einer quaternären Ammoniumbase

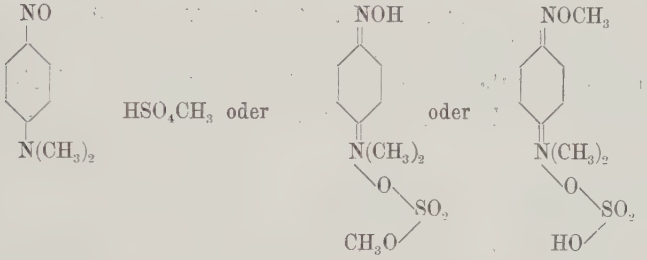
müsste entweder gegen Natronlauge beständig sein oder Trimethylamin geben.

Durch Einwirkung von Dimethylsulfat[2]) war also entweder eine quaternäre Ammoniumbase (I.) oder ein Pseudomethylsulfat(II) zu erwarten:

[1]) Ber. **30**. 934.

[2]) siehe auch Fritz Ullmann: „Ueber die Verwendung des Dimethylsulfats als Alkylirungsmittel." Ann. **327**. 104.

Die folgenden Versuche zeigen, dass weder der eine noch der andere Fall eingetreten war, sondern dass sich ein methylschwefelsaures Salz des ρ-Nitrosodimethylanilins gebildet hatte:



Was mit der zweiten Methylgruppe des Dimethylsulfats geschehen ist, konnte nicht festgestellt werden. Da stets harzige Produkte bei der Bildung obigen Körpers auftreten, so ist es möglich, dass sich die Methylgruppe in diesen Harzen befindet.

Versuche:

15 gr. p-Nitrosodimethylanilin werden in warmem Aether gelöst. Nach dem Erkalten giebt man solange von einer concentrirten ätherischen Lösung des Dimethylsulfats zu, bis die grüne Farbe des p-Nitrosodimethylanilins verschwindet. Es scheidet sich sofort ein gelbbrauner, flockiger Niederschlag ab; aus dessen Mutterlauge fallen durch weiteren Zusatz von Dimethylsulfat nochmals braune Flocken aus. Um die Hauptmenge zu reinigen, wird in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt; nach zweimaligem Wiederholen dieser Operation hat der jetzt in schön gelbgrünen Blättern ausfallende Körper den Schm. P. 143°, der auch beim Fortsetzen der Lösung und Fällung konstant bleibt.

Der aus der Mutterlauge gewonnene Niederschlag ist sehr stark verharzt; er lässt sich nur schwer reinigen, sodass sich seine Verarbeitung nicht lohnt.

Als vorteilhaft erwies es sich, jeweils nur kleine Mengen von ätherischer p-Nitrosodimethylanilinlösung, welche in der Kälte hergestellt wird, mit einer ebensolchen Lösung von Dimethylsulfat zu behandeln. Man kann so den Körper direkt in gelbgrünen Blättern erhalten, die fast rein sind. Unbedingt erforderlich ist, den Körper möglichst rasch von der Mutterlauge zu trennen, da sonst die Masse verharzt.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol mit brauner, in Chloroform mit grüner Farbe, schwer löslich in Aether und Ligroïn. Mit kalter Sodalösung scheidet sich sofort grünes Nitrosodimethylanilin ab. Diese Tatsache zeigte an, dass jedenfalls keine Kondensation eingetreten war, sondern dass ein Salz des p-Nitrosodimethylanilins vorliege. Um zu entscheiden, ob das Dimethylsulfat oder nur Methylsulfat in Verbindung getreten war, wurde eine Schwefelbestimmung nach Carius gemacht.

Angewandte Substanz:	I. 0,1507 gr.	II. 0,1616 gr.
Gefunden $BaSO_4$:	0,1339 gr.	0,1475 gr.
entsprechend:	12,22 % Schwefel.	12,55 % Schwefel.

Schwefel berechnet auf:

1. $C_6H_4\begin{cases}NO\\N(CH_3)_2\end{cases}(CH_3)_2SO_4$

   $C_{10}H_{16}N_2O_5S = 11{,}59\ \%$ S.

2. $C_6H_4\begin{cases}NO\\N(CH_3)_2\end{cases}HSO_4CH_3$

   $C_9H_{14}N_2O_5S = 12{,}21\ \%$ S.

Die Analyse entscheidet also zu gunsten der methylschwefelsauren Form. Bemerkt sei noch, dass nach mehrmonatlichem Aufbewahren im verschlossenen Gefäss das Produkt vollkommen verharzt ist.

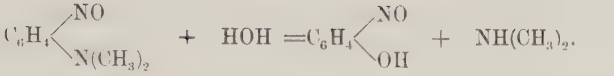
Da der Zweck dieser Abschweifung, die Darstellung einer quaternären Ammoniumbase, nicht erreicht worden war, kehrte man wieder zur Reduktion der Nitrosokörper zurück.

C. Elektrochemische Reduktion von p-Nitrosophenol.

Darstellung nach der von Bayer und Caro[1]) gegebenen Vorschrift:

p-Nitrosodimethylanilin wird durch Kochen mit Natronlauge zerlegt in Nitrosophenol und Dimethylamin:

[1]) B. 7, 984.



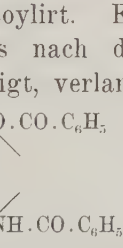
Durch chemische Reduktion des p-Nitrosophenols gelangt man zum p-Aminophenol.

Reduktion in schwach alkalischer Lösung an Nickel.

Bad: Becherglas mit eingesetzter Tonzelle.
Afl.: Kaltgesättigte Sodalösung. An.: Bleiplatte.
Kfl.: 6,5 gr. Nitrosophenol, 200 ccm. 2% Kalilauge.
Kth.: Nickeldrahtnetz von 200 qcm. Oberfläche.
$D^{K}_{qdm} = 3$ Amp. Temperatur 40—50°.

Die anfangs braune Lösung wird kirschrot; die Wasserstoffentwicklung ist bis gegen Schluss gering, am Ende dagegen sehr kräftig. Nach Zufuhr der theoretisch nötigen Elektrizitätsmenge von 314 Amin. wird die rote Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, zur Trockene gedampft und der braune Rückstand mit kleinen Mengen von absolutem Alkohol ausgezogen. Der braune, alkoholische Auszug wird einen halben Tag lang mit Tierkohle auf dem Wasserbade gekocht, ohne jedoch völlig entfärbt zu werden. Bei der Krystallisation scheiden sich aus der inzwischen wieder dunkelbraun gewordenen Lösung hellviolette Nadeln ab, die abgesaugt und auf Ton gepresst werden. Der Farbstoff geht in den Ton, und das p-Amidophenolsulfat bleibt in schön weissen Krystallen zurück.

Zum Nachweis wird das Produkt nach der Methode von Schotten-Baumann benzoylirt. Es wird so das Dibenzoylaminophenol gewonnen, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schm. P. 230° zeigt, verlangt wird der Schm. P. 232°.

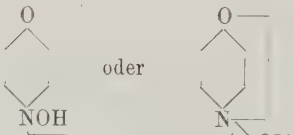


Benzoylirt man direkt das Elektrolysenprodukt, so kann man daraus das p-Amidophenol bis zu Ausbeuten von 55—60% — berechnet auf p-Amidophenol — gewinnen.

Beim p-Nitrosophenol wurde der Versuch, einen Azo- oder Hydrazokörper zu gewinnen, nicht angestellt, da schon die Darstellung dieses Körpers aus Chinon und Hydroxylamin ihm die

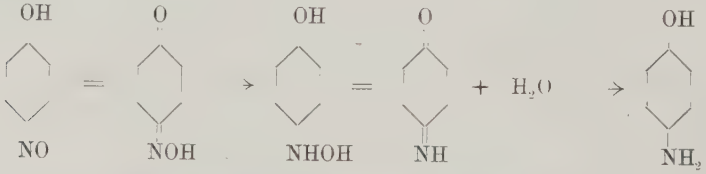
Formel eines Chinonoxims zuweist.[1]) Fernerhin geht das p-Nitrosophenol oder richtiger Chinonmonoxim durch Hydroxylamin in Chinondioxim über. Die gebräuchliche Formel des p-Nitrosophenols entspricht also durchaus nicht seinem chemischen Charakter, wenn auch die Oxydirbarkeit zu Nitrophenol und die Reduktion zu Amidophenol dafür ins Feld geführt werden. Die Reduktion erfolgt so, dass aus dem Chinonoxim Chinonimid gebildet wird, welches weiter zum Amin reduzirt wird. Die Reduktion zum Amin lässt sich also zum mindesten ebenso berechtigt zur Stütze der Chinonoximformel wie zu der des Nitrosophenols heranziehen.

Formel als Nitrosophenol.

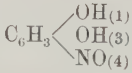


Formeln als Chinonoxim.

Reduktionsschema:



D. Elektrochemische Reduktion von p-Nitrosoresorcin



Bis vor ganz kurzer Zeit war Nitrosoresorcin ein schwer darstellbarer Körper. Während der Versuche über das Nitrosophenol erschien eine Arbeit von Ferd. Henrich[2]) über Nitrosoresorcin, in welcher Henrich eine Darstellungsweise dieses Produktes giebt, die beinahe quantitative Ausbeuten liefert.

Darstellung: „33 gr. Resorcin werden in 90 ccm. absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 24 gr. Aetzkali in möglichst wenig absolutem Alkohol versetzt. Nachdem diese Lösung mit einer Kältemischung möglichst gut durchgeschüttelt war,

[1]) Goldschmidt, Ber. **17**, 213 und 801.
[2]) Ber. **35**, 4191.

wurden 39 gr. kaltes Amylnitrit unter Umrühren zugegeben. Das Reaktionsgemisch färbt sich alsbald dunkelrot und erstarrt nach 3—4 Stunden im Eise vollständig zu einer dicken Krystallmasse. Man saugt das Kaliumsalz ab und wäscht mit Alkohol und Aether nach. Musste man bei dieser Operation schon darauf achten, dass die Temperatur 0° nicht übersteigt, so war gute Abkühlung bei der Abscheidung des freien Nitrosoresorcins noch wichtiger. Am besten rührt man 50 gr. Nitrosoresorcinkalium mit Wasser zu einem dünnen Brei an, giebt reichlich Eisstücke zu und säuert mit einer Lösung von 25 gr. konz. Schwefelsäure in 75. gr Wasser, in der ebenfalls Eisstücke schwimmen, vorsichtig an. Das Mononitrosoresorcin scheidet sich als hellgelber Krystallbrei ab." Ausbeute ca. 90 %.

Durch Reduktion des Nitrosoresorcins mit Zinn und Salzsäure erhielt Henrich Amidoresorcin.

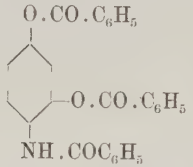
Reduktion des Nitroso- zu Amidoresorcin in salzsaurer Lösung an Blei.

Bad: Schlankes Becherglas mit eingestellter Tonzelle.
Afl.: 30 % Schwefelsäure. Anode: Bleistreifen.
Kfl.: 5 gr. Nitrosoresorcin, 60 ccm. Alkohol, 15 ccm.
" 20 % Salzsäure.
Kth.: Durchlochte Bleiplatte. 10 × 20 cm. Oberfläche.
D_K = 3 Amp. auf 100 qcm. Zimmertemperatur.

Während der Elektrolyse wird die braune Lösung tief dunkelrot, und es ballen sich kleine, schwarze, harzige Massen zusammen, deren Bildung auch bei Eiskühlung nicht verhindert werden konnte. Nach der Zufuhr von 240 Amin. wird die Lösung im Vakuum konzentrirt und nach dem Versetzen mit 10 ccm. konz. Salzsäure 2 Tage lang im Vakuumexsiccator über Kalk und Schwefelsäure aufgestellt. Da hierbei das in konz. Salzsäure schwer lösliche Aminoresorcinchlorid nicht ausfällt, wird die Lösung rasch zur Trockene gedampft und benzoylirt.

In die wässrige Lösung wird abwechselnd soviel Benzoylchlorid und 10 % Natronlauge eingetragen, als hinreichend ist, das aus 5 gr. Nitroso- entstehende Aminoresorcin vollkommen zu benzoyliren. Die alkalische Lösung bleibt über Nacht stehen. Nach dem Absaugen und Trocknen wird der Niederschlag mit

Natriumkarbonat verrieben, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der rehbraune Körper wird in Alkohol gelöst und vermittels Tierkohle entfärbt. Aus dem Alkohol krystallisirt ein schwach rosa gefärbtes Produkt, das beim nochmaligen Umkrystallisiren rein weiss wird und den Schm. P. 170° zeigt. Es krystallisirt in Nadeln, enthält Stickstoff und giebt mit konz. Schwefelsäure eine blauviolette Färbung: Eigenschaften, die es als mit dem von Henrich dargestellten Tribenzoylaminoresorcin vom Schm. P. 172°



identisch erklären.

Die so gewonnene Ausbeute an Aminoresorcin ist sehr mangelhaft (40—45 % des angewandten Nitrosoresorcims), da ein Teil desselben während der Elektrolyse und beim Konzentriren Farbstoffe bildet, ein anderer Teil verharzt.

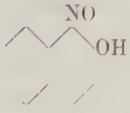
In salzsaurer und nicht in schwefelsaurer Lösung wurde gearbeitet, weil die Schwefelsäure tief blau gefärbte Verbindungen bildet.

Versuche in alkalischer Lösung zur Gewinnung von Azo- oder Hydrazoresorcin hatten keinen Erfolg; die Verharzung ist so stark, dass noch nicht einmal Aminoresorcin aus den Kathodenlösungen gewonnen werden konnte.

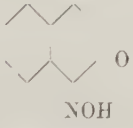
Eine Reduktion nach den Angaben des Boehringer'schen Patentes ergab nur geringe Ausbeuten an Aminoresorcin. Ein grosser Teil des angewandten Nitrosoresorcins hatte sich während der Elektrolyse zu schwarzen, harten Harzstücken zusammengeballt.

Dass die Reduktion zu Azoverbindungen keinen Erfolg hatte, kann mit Rücksicht auf die Resultate beim Nitrosophenol nicht verwundern. Es erscheint doch absolut ausgeschlossen, dass ein o-p-Oxynitrosokörper eine Ausnahme von der Regel mache, wonach p- und o-Oxynitrokörper Chinonimidverbindungen bilden und so die Reduktion zu Azokörpern verhindern.

E. Elektrochemische Reduktion von α-Nitroso-β-Naphtol



Wie beim p-Nitrosophenol haben es die Untersuchungen von Goldschmidt[1]) sehr wahrscheinlich gemacht, dass die obige Formel dem α-Nitroso-β-Naphtol nicht zukommt, sondern dass wir es auch hier mit einem Chinonoxim zu thun haben.



Rein chemisch wurde das Nitroso-β-Naphtol zuerst von Groves und Stenhouse[2]) in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff zum Amino-β-Naphtol reduzirt.

Die ersten Versuche zur elektrochemischen Reduktion von Nitroso-β-Naphtol wurden in derselben Art ausgeführt wie die bei den vorhergehenden Nitrosokörpern. Der Körper wurde in 70% Alkohol gelöst und an einer Bleiplatte zunächst in 15%, dann in 5% salzsaurer und in 2% schwefelsaurer Lösung der elektrolytischen Reduktion unterworfen. Während der Elektrolyse scheiden sich reichlich schwarze Harzkrusten ab, die an Tonzelle und Bleiplatte eine festhaftende Schicht bilden. Die intensiv gefärbten Reduktionsflüssigkeiten gaben beim Eindampfen schwarze Schmieren, die kein Amino-β-Naphtol enthielten. Durch Ausziehen der gesammelten harzigen Produkte konnte mit Alkohol eine kleine Menge eines in Alkali löslichen und mit Säuren wieder ausfallbaren braunen Körpers gewonnen werden, dessen Untersuchung weiter unten folgt.

Da die schwarzen Produkte möglicherweise von einer Kondensationsreaktion zwischen unangegriffenem Nitroso- und gebildetem Amino-β-Naphtol herrühren konnten, so wurden die folgenden Versuche derart angestellt, dass die alkoholische Lösung des Nitroso-β-Naphtols langsam während der Elektrolyse der ver-

[1]) Ber. **17**, 804; **18**, 571.
[2]) Ann. **189**, 153.

dünnten Salzsäure resp. Schwefelsäure zugegeben wurde. Obwohl bei diesen Versuchen Amino-β-Naphtol erhalten wurde, so zeigt sich während der Elektrolyse ein Punkt, bei welchem die Bildung des oben angeführten Körpers beginnt und bei welchem das eingetragene Nitroso-β-Naphtol aller Wahrscheinlichkeit nach nicht mehr reduzirt, sondern nur zur Bildung des schwarzen Produktes benützt wird. Den Zeitpunkt des Auftretens dieses Körpers kann man am vorteilhaftesten nach folgendem Verfahren verschieben:

In eine Lösung von 300 ccm. 5% Salzsäure giebt man 2 gr. Zinnchlorür und benützt als Kathode ein Kupferdrahtnetz, als Anodenflüssigkeit dient eine 30% Schwefelsäure; ein Bleistreifen bildet die Anode. Man beginnt die Elektrolyse mit einer D_K = 1—2 Amp. auf 100 qcm. und trägt während derselben langsam eine alkoholische Lösung von 5 gr. Nitroso-β-Naphtol ein. Die braune Lösung des Nitrosokörpers wird beim Eintragen sofort entfärbt, bei fortgeschrittener Elektrolyse geht das Entfärben bedeutend langsamer und es ist starkes Rühren nötig. Allmählich wird die Lösung undurchsichtig, und es tritt zuerst an der Oberfläche ein schwarzer, schaumiger Brei auf, der dann rasch zunimmt. Es ist nicht möglich, die ganzen 5 gr. Nitroso-β-Naphtol einzutragen, ohne zu veranlassen, dass sich die Tonzelle und das Netz mit dichten, schwarzen Krusten beschlägt. Es wird deshalb mit dem Eintragen des Nitroso-β-Naphtols aufgehört, sobald der erste schwarze Schaum erscheint, was zuweilen solange zurückblieb, dass über 4 gr. Nitrosoprodukt zugegeben werden konnten.

Die filtrirte Kathodenlösung scheidet auf Zusatz von roher Salzsäure das salzsaure Amino-β-Naphtol ab. Beim Konzentriren können weitere Mengen dieses Salzes gewonnen werden. So war es möglich, Ausbeuten von 40—60% an salzsaurem Amino-β-Naphtol — berechnet auf eingetragenes Nitroso-β-Naphtol — zu erzielen.

Das Amino-β-Naphtol wurde dadurch als solches festgestellt, dass es in β-Naphtochinon übergeführt wurde, was sehr leicht durch Oxydation vermittels Chromsäure gelingt.[1])

Eine Reduktion des grünen, schwer löslichen Natriumsalzes des Nitroso-β-Naphtols in alkalischer Lösung an Nickel zeigte, dass dasselbe während der Elektrolyse in Lösung ging, und dass

[1]) Zincke, Ann. **278**, 188.

nach beendeter Stromzufuhr die Kathodenlösung eine hellbraune Farbe angenommen hatte. Nach dem Auseinandernehmen wurde mit Salzsäure versetzt, wobei sich ein rotbrauner krystallinischer Niederschlag abscheidet, der nach öfterem Lösen in 5 % Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure den konstanten Schm. P. 255 bis 256° zeigte. Der Körper ist identisch mit dem gleichfalls braunen Produkt, das durch dieselbe Operation aus den schwarzen Abscheidungen der sauren Reduktion gewonnen wurde. Jedoch trat er dort als Nebenprodukt neben Amino-β-Naphtol auf, während er bei der alkalischen Reduktion das einzige Produkt ist.

Der Körper enthält Stickstoff, verkohlt unter Zurücklassung einer schwer verbrennlichen Kohle auf dem Platinblech. Löslich in Alkohol, woraus er auf Zusatz von Säuren wieder ausfällt, der hierbei entstehende Niederschlag ist schwer zu filtriren, weshalb die oben angegebene Reinigungsmethode vorgezogen wurde. Löslich in konz. Schwefelsäure und in Natronlauge mit dunkelbraungelber Farbe; aus Schwefelsäure fällt er durch Zusatz von Wasser, aus Natronlauge durch Zugabe von Säuren wieder aus. Da eine Verbrennung kein Resultat lieferte, wurde versucht den Körper zu acetyliren oder zu benzoyliren, jedoch ohne Erfolg.

Die Untersuchung über diesen Körper soll fortgesetzt werden.

Bemerkt sei noch, dass beim Kochen von Nitroso-β-Naphtol mit Ameisensäure derselbe Körper entsteht[2], soweit die bisherigen Untersuchungen dies beurteilen lassen.

[2]) Inaugural-Dissertation von Hermannsdörfer, Giessen 1903.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Die elektrochemische Reduktion liefert aus:

1. Chlorpikrin:	a) in schwach schwefelsaurer Lösung an Platin: β-Methylhydroxylamin, gute Ausbeuten.
	b) in schwach schwefelsaurer Lösung an Blei: Methylamin, gute Ausbeuten.
2. Chloralhydrat:	Acetaldehyd; keinen Alkohol.
3. Nitroguanidin:	a) in schwach schwefelsaurer Lösung unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmassregeln schwache Ausbeuten an Aminoguanidin.
	b) bei allen übrigen Reduktionsversuchen findet Zerlegung in: Guanidin und Ammoniak statt.
4. Diphenylnitrosamin:	Diphenylamin und Ammoniak.
5. p-Nitrosodiphenylamin:	in schwach alkalischer Lösung an Nickel: p-Amidodiphenylamin in sehr guter Ausbeute.
6. p-Nitrosodimethylanilin:	in schwach alkalischer Lösung an Nickel:
	a) in der Kälte: p-Amidodimethylanilin;
	b) in der Wärme: Dimethylamin, p-Aminophenol, p-Amidodimethylanilin.
7. p-Nitrosoresorcin:	p-Amidoresorcin, das jedoch nicht in Substanz, sondern als Tribenzoylprodukt gewonnen wurde, ziemlich gute Ausbeute.

8. p-Nitrosophenol: in schwach alkalischer Lösung an Nickel: p-Amidophenol, gute Ausbeute.

9. α-Nitroso-β-Naphtol:
a) in saurer Lösung: α-Amido-β-Naphtol; wechselnde Ausbeuten.
b) in alkalischer Lösung: einen braunen, bis jetzt noch nicht erkannten Körper.

Vermittels der Einwirkung von Dimethylsulfat auf p-Nitrosodimethylanilin erhält man keine quaternäre Ammoniumbase, sondern methylschwefelsaures p-Nitrosodimethylanilin.

Vorstehende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Giessen auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Karl Elbs ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für seine stets bereitwillige und liebenswürdige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank aussprechen zu dürfen.

Ich, Michel Frank, wurde am 8. Juli 1880 als Sohn des † Kaufmannes Max Frank zu Schwetzingen (Baden) geboren. Nach dem Besuch der höheren Bürgerschule zu Schwetzingen trat ich 1894 in die Untersekunda des Grossherzogl. Realgymnasiums Mannheim ein und verliess es 1898 mit dem Zeugnis der Reife. W.-S. 1898/99 bezog ich die Universität Heidelberg, um mich mit dem Studium der Chemie zu befassen. W.-S. 1900/1901 bestand ich bei Herrn Geh. Rat Prof. Dr. Curtius den anorganischen Teil der Verbandsprüfung. Im darauffolgenden S.-S. 1901 wurde ich an der Universität Giessen immatrikulirt; nachdem ich bei Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Naumann den organischen Teil obiger Prüfung abgelegt hatte, bezog ich das Physikalisch-chemische Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Karl Elbs, um mich dem Studium der Elektrochemie zuzuwenden. Nach vorbereitenden Studien wurde sodann im W.-S. 1901/1902 vorliegende Arbeit begonnen. W.-S. 1902 legte ich bei Herrn Prof. Dr. Elbs eine Ergänzungsprüfung in Elektrochemie ab.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Dozenten:

in Heidelberg: Curtius, Goldschmidt, Jannasch, Knoevenagel, Pfitzer, Quincke, Rosenbusch.

in Giessen: Albert, Drude, Elbs, Hansen, Naumann.